

**LEAD STORAGE BATTERY**

Patent Number: JP63213264  
Publication date: 1988-09-06  
Inventor(s): SAITO SHINJI; others: 04  
Applicant(s): SHIN KOBE ELECTRIC MACH CO LTD  
Requested Patent: ☐ JP63213264  
Application Number: JP19870044803 19870227  
Priority Number(s):  
IPC Classification: H01M10/06; H01M4/68; H01M4/70  
EC Classification:  
Equivalents:

**Abstract**

**PURPOSE:** To improve the overdischarge leaving property by using and incorporating a Pb-Ca family alloy plate and a Pb-Sn family alloy plate to make an electrode base body, and containing an alkaline metal ion, an alkaline earth ion, or a phosphoric acid ion in the electrolyte.

**CONSTITUTION:** On a Pb-0.06 wt.%, Ca-0.3 wt.% Sn alloy plate, a Pb-2.5 wt.% Sn alloy sheet of 0.5 mm thick is laminated and rolled to press the Pb-Sn plate to the Pb-Ca-Sn plate. And an electrode base body of 3 mm thick is produced in a punching, filled with a paste, and aged and dried to make a positive electrode. On the other hand, since the density of sulfuric acid of the electrolyte is remarkably reduced and the conductivity of the solution is also remarkably reduced when the battery is overdischarged, the conductivity of not only the grid but also of the electrolyte must be maintained to improve the overdischarge leaving property. As an additive to the electrolyte, in consideration of the influence to the other properties (cycle life, capacity, and the like) of the battery primarily, an alkaline metal ion or an alkaline earth metal ion is preferable. In such a composition, the overdischarge leaving property can be improve remarkably.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-213264

⑤ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和63年(1988)9月6日

H 01 M 10/06  
4/68  
4/70

L-7239-5H

A-6821-5H

A-6821-5H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 鉛蓄電池

⑮ 特 願 昭62-44803

⑯ 出 願 昭62(1987)2月27日

⑰ 発 明 者 齊 藤 慎 治 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号 新神戸電機株式会社内  
⑱ 発 明 者 寺 田 正 幸 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号 新神戸電機株式会社内  
⑲ 発 明 者 早 川 他 珣 美 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号 新神戸電機株式会社内  
⑳ 発 明 者 三 浦 朝 比 古 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号 新神戸電機株式会社内  
㉑ 発 明 者 小 牧 昭 夫 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号 新神戸電機株式会社内  
㉒ 出 願 人 新神戸電機株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

明 細 書

1. 発明の名称 鉛蓄電池

2. 特許請求の範囲

Pb-Ca系合金板とPb-Sn系合金板とを用いて一体化して板片をつくり、これを構成素材として電極基体とし、かつ電解液中にアルカリ金属イオン又はアルカリ土類金属イオン又はリン酸イオンを存在させたことを特徴とする鉛蓄電池。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、従来の鋳造法を用いずに電極基体表面のSn含有量を増加させることができ、かつアルカリ金属イオン(例えばナトリウムイオン、<sup>アルカリ土類金属イオン(例えばマグネシウムイオン、カルシウムイオンなど)</sup>ンやカリウムイオンなど)およびリン酸イオンを電解液中に存在させることにより、長期間鉛蓄電池を放置したり、過放電して放置させたりした後でも充電回復性を良好とすることを目的としたものである。

従来の技術

一般に、鉛蓄電池は長期間放置されたり、また過放電の状態では放置されたりすると充電不可能な状態になる。従来、このような状態に陥らない様にするために、鉛蓄電池の格子合金に関して工夫がなされており、例えば電極基体のSb含有量を減らして自己放電を減少させたり、減液しないようにするためにSbを含有しないPb-Ca系合金を使ったりしている。また、過放電放置後充電できなくなるのは、正極格子と活物質との界面に高抵抗体を生<sup>ず</sup>成<sup>く</sup>ことによるものであるために、格子に導電体をコーティングしたり、活物質中に導電体を添加したりしている。

さらには、Pb-Ca系合金を用いる場合、一般に鋳造格子が多いが、Pb-Sb系合金に比べて湯流れが悪いこと、鋳造後の強度がPb-Sb系合金に比べて劣るために、圧延シートを用いてエキスパンド加工したものが考えられてきた。

## 発明が解決しようとする問題点

過放電放置後の充電回復性を良好とするために格子に導電体をコーティングしても導電体と格子本体または活物質との結合が弱いために格子からはくりしたり、また、導電体自身が耐酸性、耐酸化性において劣るために実用化されにくい。活物質中に導電体を添加しても格子との界面に存在させにくいので、実用には供しにくい。そのため格子合金として特性を回復させるようにしている。この場合、Pb-Ca系合金にSnを含有させて鋳造性と共に過放電放置特性を向上させることが実用化されているが、SnはPbに比べて高価であるために添加量も制限され、その量によって性能も限界となり工業的にはむずかしい。さらに、鉛蓄電池の現実の使用の際には、完全充電下で使用されるとは限らず極端な場合には希硫酸がほとんどない状態で放置されることもある。このような条件下ではいくらPb-Ca-Sn系合金を用いても充電不可能となる。

場合電極基体のPbの溶解度が上昇し、 $Pb^{2+}$ が生成すると正極基体近傍の活物質である $PbO_2$ はPHが高くなると不安定になり、局部電池反応を形成し、 $PbO_2 + Pb + 2H_2SO_4 \rightarrow 2PbSO_4 + 2H_2O$ となって $PbSO_4$ を生成する。同時に $PbSO_4$ はPHが高いと溶解析出をくり返して結晶が成長し非還元性の $PbSO_4$ が基体界面を被覆するようになる。さらには、上記局部電池反応で $H_2SO_4$ が消費されると正極電位が低下して $-400 \sim -200$  mV (VS.  $Hg/Hg_2SO_4$ ) ぐらいまで卑になる。この電位では、さらに $PbO_2$  (活物質) +  $H_2O + 2e^- \rightarrow PbO_x + 2OH^-$  と  $Pb$  (電極基体) +  $SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_4 + 2e^-$  の局部電池反応が相乗して生ずるようになる ( $E_0 = -370$  mV vs.  $Hg/Hg_2SO_4$ )。  $PbSO_4$  の成長と  $PbO_x$  の生成によって高抵抗皮膜が形成され、つまるところ充電不能に陥いる。そこで、これらの高抵抗皮膜が形成しにくいまたは形成してもPb (電極基体) と

本発明は上記問題点をすべて解決した鉛蓄電池を提供するものである。

## 問題点を解決するための手段

本発明は、従来の格子 (鋳造、シートエキスパンド) に対してSn含有量を格子表面部に増加させるためにPb-Ca系合金板とPb-Sn系合金板とを用いてまず一体化して板片とし、それを素材と鉛蓄電池の電極基体とし、かつ、電解液中に、アルカリ金属イオンやアルカリ土類イオンまたはリン酸イオンが存在するようにした鉛蓄電池である。

## 作用

鉛蓄電池は充電せずに長期間放置すると自己放電により充電不能な状態になり、また深い放電後放置されると同様に充電不能な状態となる。この原因としては、正極板の内部抵抗が著しく上昇するためであり、その上昇させる要因は恐らく次の様に考えられる。鉛蓄電池が過放電されると電解液比重が低下し、極板内部の基体近傍では表面に比べてさらに低下している。この

$PbO_2$  (活物質) とが導通させる化合物が存在すればよい。Snはこのような過放電放置に対して効果のあることが従来指摘されており、本発明者らは、Pb-Ca系合金にSnを電極基体合金元素として第1に取り上げた。この効果については明確にされてはいないが、 $Pb-Matrix$  中に $CaSn$ 、または $Pb-Ca-Sn$ なる金属間化合物が生成し、電極基体がアノード酸化されるとこれが酸化皮膜中に分散して導電性が保持されているか、またはSnが酸化されて $SnO$ や $SnO_2$ のような化合物となり、これが半導体的性質 (n型半導体) を有することにより充電性がよくなるものと考えている。一方、過放電されると電解液である硫酸濃度が著しく低下して、その結果、液の伝導度も著しく低下する。したかつて、過放電放置特性は格子だけでなく、電解液の伝導性維持が必要となる。そこで添加物として、第1に電池の他の性能 (寿命、容量など) への影響を考慮し、硫酸塩またはリン酸塩をアニオンとして選択し、

さらに、充電では、正極側で酸化反応が生じ、電子が負極側へ流れ、電解液中では、 $H^+$ 、 $SO_4^{2-}$ によって負極から電荷を担ってくる。しかし、過放電後はPHが7近傍になるので $H^+$ が増加し、 $SO_4^{2-}$ も $H^+$ も少なくなる。したがって電荷の担手として $SO_4^{2-}$ 塩のカチオンが必要となる。そこで、第1表に種々の硫酸塩のイオン伝導度を示したが、アルカリ金属イオン( $Na^+$ 、 $K^+$ など)やアルカリ土類金属イオン( $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ など)が良好である。また、添加物としてはコスト的にもこれらの物質は安価で工業的にも得やすいものである。

第 1 表

化 学 種		伝導度 ( $\Omega/cm$ )
アルカリ金属	$Na_2SO_4$	0.005
	$Na_2SiO_4$	0.006
	$K_2SO_4$	0.006
アルカリ土類金属	$CaSO_4$	0.002
	$MgSO_4$	0.004
その他	$CuSO_4$	0.003
	$La_2(SO_4)_3$	0.001
	$ZnSO_4$	0.003
	$H_3PO_4$	0.006

第 2 表

電池No	格子組成と形状	電解液添加物	容量回復率(%)	
1	Pb-0.06Ca-1.5Sn (铸造)	ナシ	充電不能	本発明によらないもの
2	"	$Na_2SO_4$	87.4	
3	"	$MgSO_4$	86.2	
4	"	$H_3PO_4$	85.7	
5	"	$Na_2SO_4$ , $MgSO_4$	91.8	
6	"	$Na_2SO_4$ , $H_3PO_4$	89.6	
7	"	$MgSO_4$ , $H_3PO_4$	88.5	
8	Pb-0.06Ca-0.3Sn Pb-3Sn (圧延板打抜)	ナシ	17.6	本発明によるもの
9	"	$Na_2SO_4$	93.8	
10	"	$MgSO_4$	93.3	
11	"	$H_3PO_4$	91.7	
12	"	$Na_2SO_4$ , $MgSO_4$	100.4	
13	"	$Na_2SO_4$ , $H_3PO_4$	98.8	
14	"	$MgSO_4$ , $H_3PO_4$	99.3	

## 実施例

以下に本発明の一実施例を示す。

Pb-0.06重量%Ca-0.3重量%Snの合金板に厚さ0.5mmのPb-2.5重量%Sn合金シートを重ね合わせて圧延しPb-Sn板をPb-Ca-Sn板に圧着させる。そして、打抜き方式で厚さ3mmの電極基体を作製し、ペーストを充填して熟成、乾燥させ正極板とした。化成を行って鉛蓄電池を組み立て4V-4Ahの電池を作製した。また、電解液には $Na_2SO_4$ 、 $MgSO_4$ 、 $H_3PO_4$ をそれぞれ所定濃度(0.1モル/l)に調整し電池に注液した。このようにして作製した鉛蓄電池を1.7Ωで24時間放電し、6ヶ月間25℃中で放置し、放置後2.45V/セル(1.2Aカット)の定電圧で24時間の充電し、初期容量と回復率を第2表に示した。



表より電池No1~7とNo8~14とを比べると鋳造品より圧延板打抜き格子の方がいずれも回復性はまさっている。これは、電極基体表面のSn含有量が鋳造品の1.5%以上であるためと考えられる。また、No8~14の中でもNo9、10、11はそれぞれアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、リン酸イオンが存在するためにその充電回復性の効果は一層まさっている。これにより、単に電極基体のSnの効果だけでなく、上記電解液添加物の存在は有効である。さらに、これらの添加物をあらゆる組合せで添加したNo12、13、14のものはNo9、10、11のものに比べてより一層その効果が増大している。以上のことにより、実際使用時の過放電放置特性の向上を考慮して、Pb-Ca-SnとPb-Snの圧延板単独のみでは必ずしく、この電極基体表面のSn含有量を上げた電極基体とアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオンおよびリン酸イオンを共存させることによってそれらが相乗的に効果を発揮

し、充電回復性を実用上支障のないものにする  
ことがわかった。

発明の効果

上述したように、本発明は鉛蓄電池の過放電  
放置特性を著しく向上させ、工業的価値は甚だ  
大なるものである。

特許出願人

新神戸電機株式会社

代表取締役 榎 井 泰 男

